

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра статистической физики
Направление «Физика»



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И
МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ОРИЕНТАЦИЮ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТОНОИДОВ

Бакалаврская работа студента
Тамбовцева Ивана Михайловича

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. Аксенова Е.В.

Рецензент:
д.ф.-м.н., проф. Ковшик А. П.

Санкт-Петербург
2018

Содержание

1	Введение	3
2	Постановка задачи	4
3	Теоретическое описание	7
4	Численное решение задачи	9
5	Результаты	11
6	Заключение	15
	Список литературы	16

1 Введение

Жидкие кристаллы - метасостояние, проявляющееся в некоторых веществах, состоящих из удлинённых молекул. Чаще всего встречаются в трех проявлениях: нематики, холестерики и смектики [1].

Нематические жидкие кристаллы (нематики) – жидкие кристаллы, ориентация осей молекул которых параллельна, однако они не образуют отдельные слои. Длинные оси молекул лежат вдоль линий, параллельных определённому направлению, а их центры размещены хаотично.

Холестерические жидкие кристаллы (холестерики) – это жидкие кристаллы, обладающие свойством спиральности, то есть в них отсутствует центральная симметрия. Иными словами, холестерики обладают хиральностью.

Смектические жидкие кристаллы (смектики) – наиболее упорядоченные кристаллы. Имеют слоистую структуру.

В данной работе будут обсуждаться нематические жидкие кристаллы.

Для описания жидкого кристалла (ЖК) вводится директор - единичный вектор, направленный вдоль длинной оси молекулы. Задание такого вектора в каждой точке однозначно задаёт свойства жидкого кристалла.

В нематике даже в близко расположенных молекулах направление директора может отличаться, однако среднее направление директора (усреднение ведётся по объёму много меньшему, чем объем всей ячейки) - гладкая функция.

Один из самых известных процессов в жидких кристаллах – переход Фредерикса, заключающийся в смене направления директора в ячейке при воздействии на образец поля большего, чем критическое значение. Проявляется этот эффект как в электрическом, так и в магнитном поле.

Лантанидомезогены – новая группа веществ, синтезируемая научной группой Ю. Г. Галаметдинова [2], открывающая, новые свойства жидких кристаллов. Комплексы лантаноидов привлекают внимание исследователей как материалы для создания молекулярных магнитов, устройств хранения информации, контрастных реагентов в магниторезонансной томографии и шифт реагентов в ЯМР, благодаря уникальности магнитных свойств некоторых представителей ряда лантаноидов.

2 Постановка задачи

Экспериментально [3, 4] были получены зависимости диэлектрической проницаемости ячеек с жидким кристаллом от приложенного к ним магнитного поля для веществ Gd 17-17

($Gd(CPDk_{3-5})Bpy_{17-17}$) и Dy 17-17 ($Dy(CPDk_{3-5})Bpy_{17-17}$). Для измерения диэлектрической проницаемости ячейка была помещена в электрическое поле, которое, в свою очередь, тоже оказало влияние на ориентацию ЖК. На рисунках 1,2 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного магнитного поля.

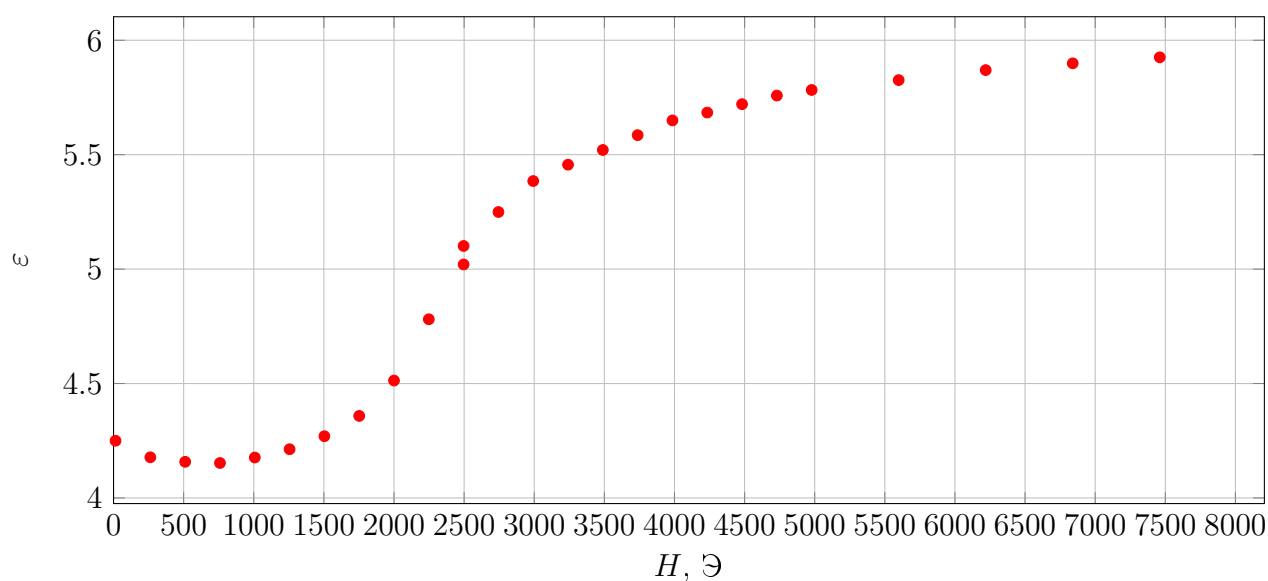


Рис. 1: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для Gd 17-17

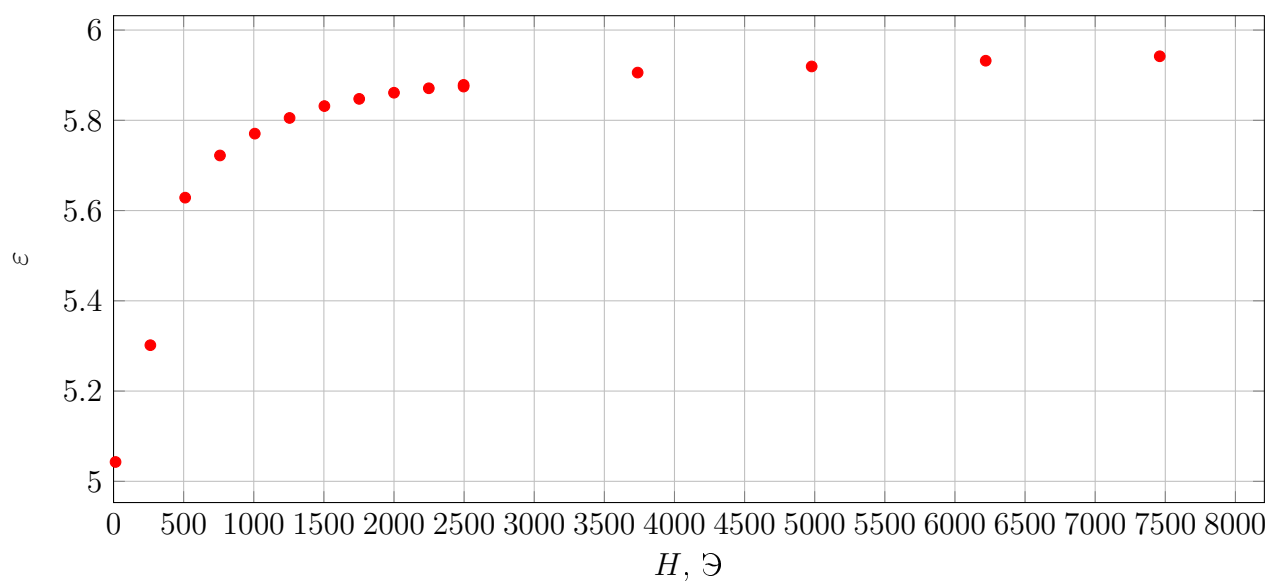


Рис. 2: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для Dy 17-17

Целью работы является теоретическое описание этих зависимостей и нахождению по ним модулей Франка для данных веществ.

Для контроля корректности предложенного метода расчётов модулей Франка будет использоваться жидкий кристалл 5CB (4-Циано-4'-пентил дифенил), для которого модули Франка уже были определены другими методами.

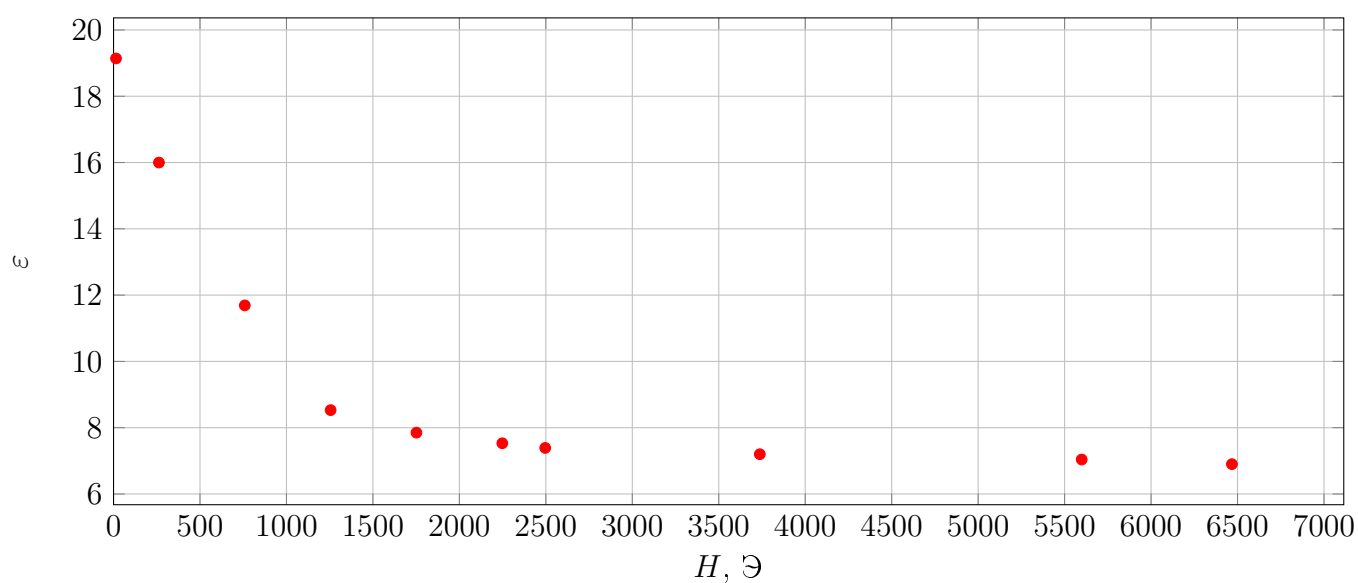


Рис. 3: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для 5CB

Для дальнейших расчётов будут использоваться следующие характеристики экспериментальной установки [3]:

расстояние между пластинами конденсатора $d = 0.025$ см,

поле между пластинами конденсатора $E = 3.7 \cdot 10^9$ СГСЭ единиц.

3 Теоретическое описание

Одним из инструментов теоретического изучения жидких кристаллов является метод минимизации свободной энергии жидкого кристалла. Её плотность состоит из трёх компонент [5]:

$$\omega = \omega_F + \omega_{mag} + \omega_{sur} \quad (1)$$

Первая связана с упругими свойствами кристалла [1, 6]:

$$\omega_F = F_0 + \frac{K_1}{2}(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2}(\mathbf{n} \text{ rot}(\mathbf{n}))^2 + \frac{K_3}{2}(\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad (2)$$

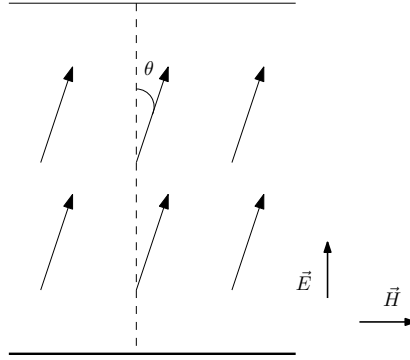


Рис. 4: Направление директора в ячейке жидкого кристалла

и в случае директора, находящегося всюду в одной плоскости, может быть представлена в виде [5]:

$$\omega_F = \frac{1}{2} (K_1 \sin^2 \theta + K_3 \cos^2 \theta) (\theta')^2, \quad (3)$$

где θ – угол между директором и нормалью к плоскостям обкладок ячейки.

Второй вклад в выражении (1) связан с воздействием магнитного и электрического поля на ЖК [5].

$$\omega_{mag} = -\frac{1}{2}\chi_\alpha H^2 \sin^2 \theta - \frac{\varepsilon_\alpha}{8\pi} E^2 \cos^2 \theta \quad (4)$$

Направления магнитного и электрического полей показаны на рисунке 4.

Третий вклад в выражении (1) соответствует взаимодействию ЖК с поверхностью ячейки. В данной работе в качестве модели взаимодействия с поверхностью используется модель жёсткого сцепления - все молекулы ЖК, соприкасающиеся с поверхностью, жёстко закреплены под определенным углом.

Тогда свободная энергия задаётся как функционал угла наклона директора

$$W = S \int_0^d \omega(\theta, \theta', z) dz, \quad (5)$$

где S – площадь обкладки ячейки, d – толщина ячейки

Решение задачи минимизации функционала свободной энергии W приводит к уравнению вида:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta'} \right) - \frac{\partial \omega}{\partial \theta} = 0 \quad (6)$$

которое, с учётом вида ω (1), сводится к дифференциальному уравнению второго порядка по θ

$$[K_1 \sin^2 \theta + K_3 \cos^2 \theta] \theta'' + (K_3 - K_1) (\theta')^2 \sin \theta \cos \theta + (\chi_\alpha H^2 - \frac{\varepsilon_\alpha}{4\pi} E^2) \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (7)$$

В качестве граничных условий рассмотрим $\theta(0) = \theta(d) = \theta_0$.

В ходе эксперимента [3], была получена зависимость диэлектрической проницаемости ячейки от магнитного поля $\varepsilon(H)$. Используя формулу для диэлектрической проницаемости жидкого кристалла в зависимости от направления директора в нем [7],

$$\varepsilon = \frac{d}{\int_0^d (\varepsilon_\perp + \varepsilon_\alpha \cos^2 \theta)^{-1} dz} \quad (8)$$

получим ε как функцию, аргументами которой являются K_1, K_3, H . Можно заметить, что при $\chi_\alpha > 0$

$$\varepsilon[H \rightarrow \infty] \rightarrow \varepsilon_\perp \quad (9)$$

$$\varepsilon[H \rightarrow 0] \rightarrow \varepsilon_\perp + \varepsilon_\alpha \cos^2(\theta_0) \quad (10)$$

Из этого следует, что K_1 и K_3 только лишь из предельных точек на графике получить невозможно.

Можно найти коэффициенты K_i , воспользовавшись аппроксимацией экспериментальной зависимости $\varepsilon(H)$.

4 Численное решение задачи

Для численного решения уравнения (7) удобно его "обезразмерить". Для этого в том числе перейдем от размерной длины к безразмерной, нормировав ее на толщину ячейки.

$$F = \left[\frac{K_1}{\frac{(K_1+K_3)}{2}} \sin^2 \theta(z) + \frac{K_3}{\frac{(K_1+K_3)}{2}} \cos^2 \theta(z) \right] \theta''(z) + \frac{(K_3 - K_1)}{\frac{(K_1+K_3)}{2}} (\theta'(z))^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z) + \frac{(\chi_\alpha H^2 - \frac{\varepsilon_\alpha}{4\pi} E^2)}{\frac{(K_1+K_3)}{2} d^2} \sin \theta(z) \cos \theta(z), \quad z \in [0, 1] \quad (11)$$

Здесь и далее $z \rightarrow \frac{z}{d}$.

Особенностью этого нелинейного дифференциального уравнения является наличие тривиального решения при любом поле, а нетривиального только лишь при поле выше порогового значения.

Поиск нетривиального решения осуществлялся с помощью минимизации функции (11), где угол θ задавался нормальным сплайном [8]. Значения сплайна при $z = 0$ и $z = 1$ фиксированы условием (10).

$$\theta(0) = \theta(1) = \arccos\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\perp}{\varepsilon_\alpha}}\right), \quad (12)$$

где ε_0 – экспериментальное значение диэлектрической проницаемости при нулевом магнитном поле.

В качестве критерия минимальности выступает

$$D_F = \sqrt{\sum_{i=0}^N F^2(z_i)}, \quad z_i \text{ равномерно распределены на } [0, 1] \quad (13)$$

В качестве N был выбран $N = 1000$, для обеспечения достаточной скорости счета и надёжной минимизации функционала (11).

Особенностью численного решения такой задачи минимизации является (при нулевых граничных условиях) глобальный минимум $D_F(\theta(z) = 0) = 0$. На практике же такое решение подходит лишь в области, где отсутствует нетривиальное решение. Из-за этого для поиска нетривиального решения неприменимы методы поиска глобального минимума. Задача была решена с помощью алгоритма Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно [9] – метода поиска локального минимума, с начальными условиями, максимально отличными от тривиального решения. Для этого в качестве нулевого приближения брался сплайн из 5 точек, со значениями на границах равным θ_0 , в остальных же точках θ полагался равным $\frac{\pi}{2}$. В результате первой минимизации получался локальный минимум для сплайна по 5 точкам, после чего добавлялась новая точка в середине отрезка с максимальной производной (так как именно там сплайн

наиболее нуждается в корректировке). Значение в ней устанавливалось равным значению для сплайна по 5 точкам. Получившийся сплайн по 6 точкам снова минимизировался. Процедура повторялась до получения сплайна по 30 точкам, соответствующего точности вычислений.

Таким образом ищется решение уравнения (7) при заданных K_1 и K_3 . Следующий шаг - поиск модулей Франка для конкретного образца. Для этого проводится минимизация, критерием которой является малость

$$D_\varepsilon(K_1, K_3) = \sqrt{\sum (\varepsilon_{exp} - \varepsilon_{teor}(K_1, K_3))^2}, \quad (14)$$

суммирование ведётся по точкам экспериментальных данных.

Задача решается с помощью поиска глобального минимума алгоритмом Basin-Hopping [10].

5 Результаты

На примере образца Gd 17-17 показана зависимость угла поворота директора от приложенного магнитного поля.

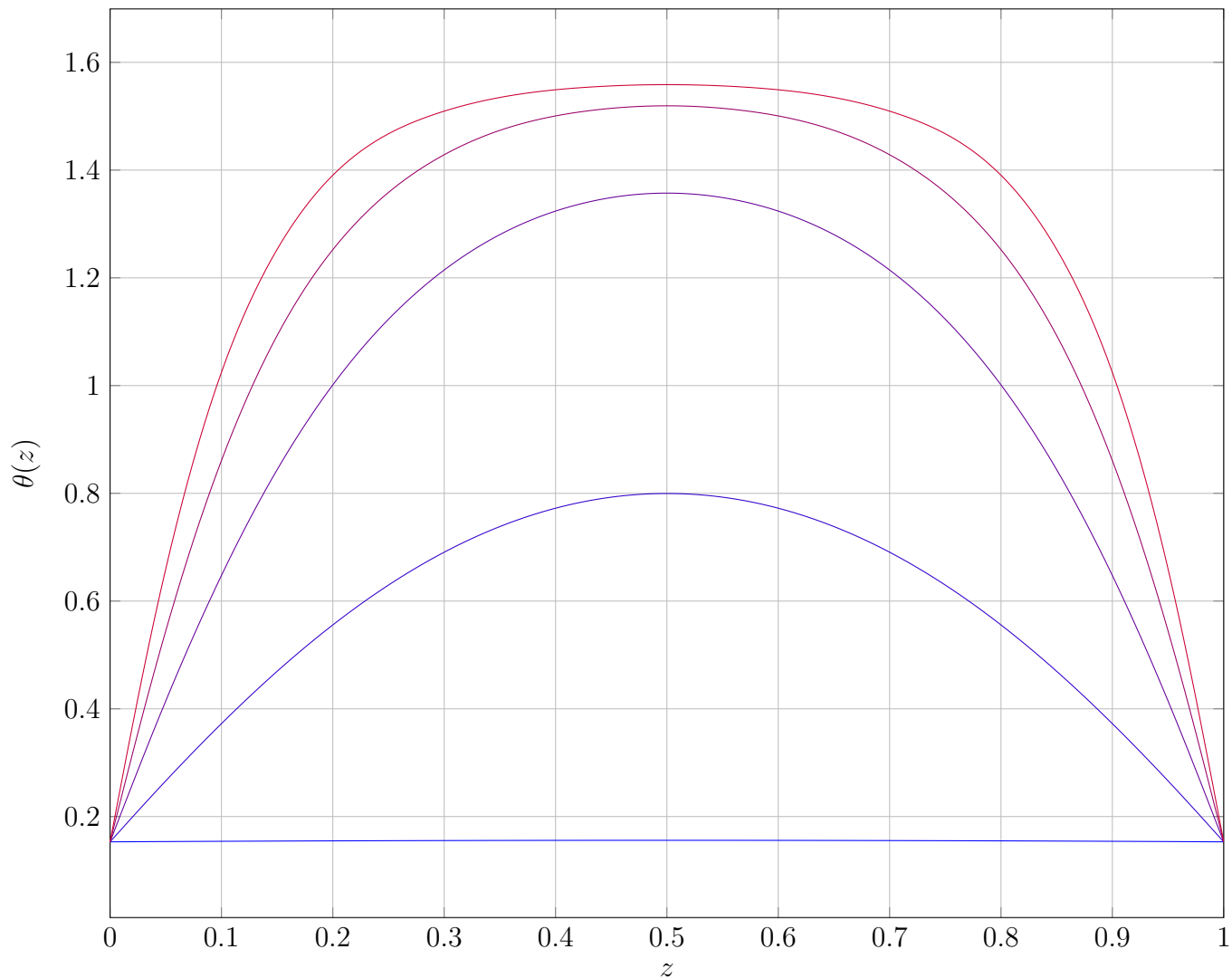


Рис. 5: Зависимость угла поворота директора $\theta(z)$ при различных приложенных магнитных полях для Gd 17-17. Магнитные поля, использованные в данном графике (от нижнего графика к верхнему): $H = 9.7$ Э, $H = 678.3$ Э, $H = 1873.9$ Э, $H = 4204.9$ Э, $H = 7465.4$ Э

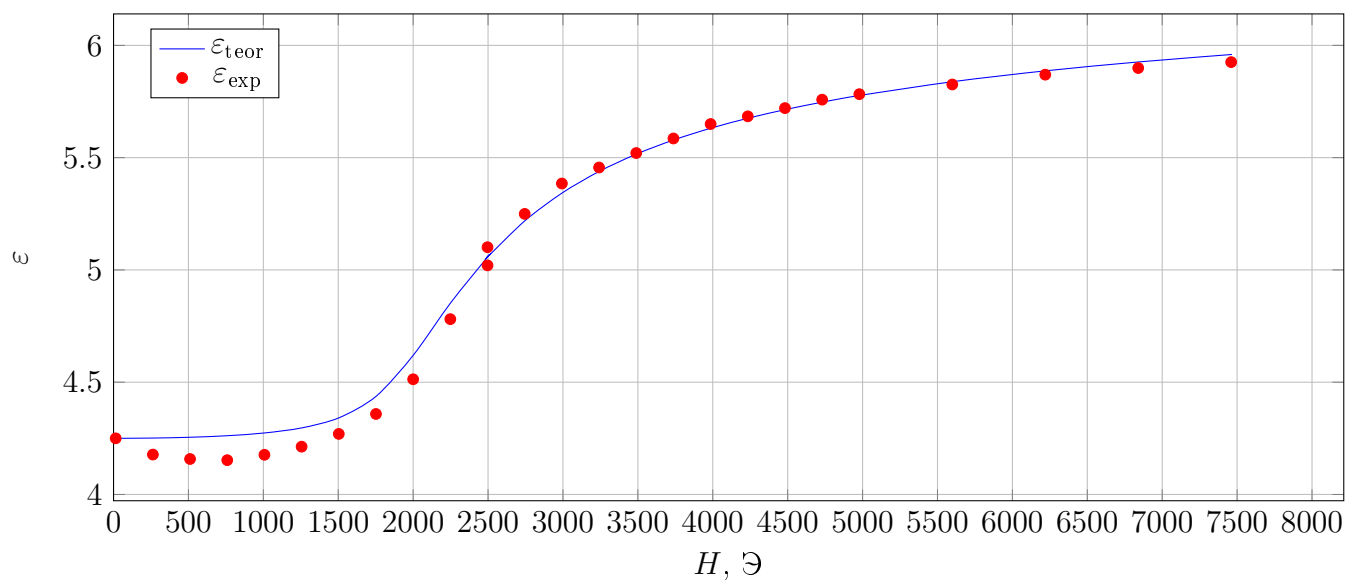


Рис. 6: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для Gd 17-17

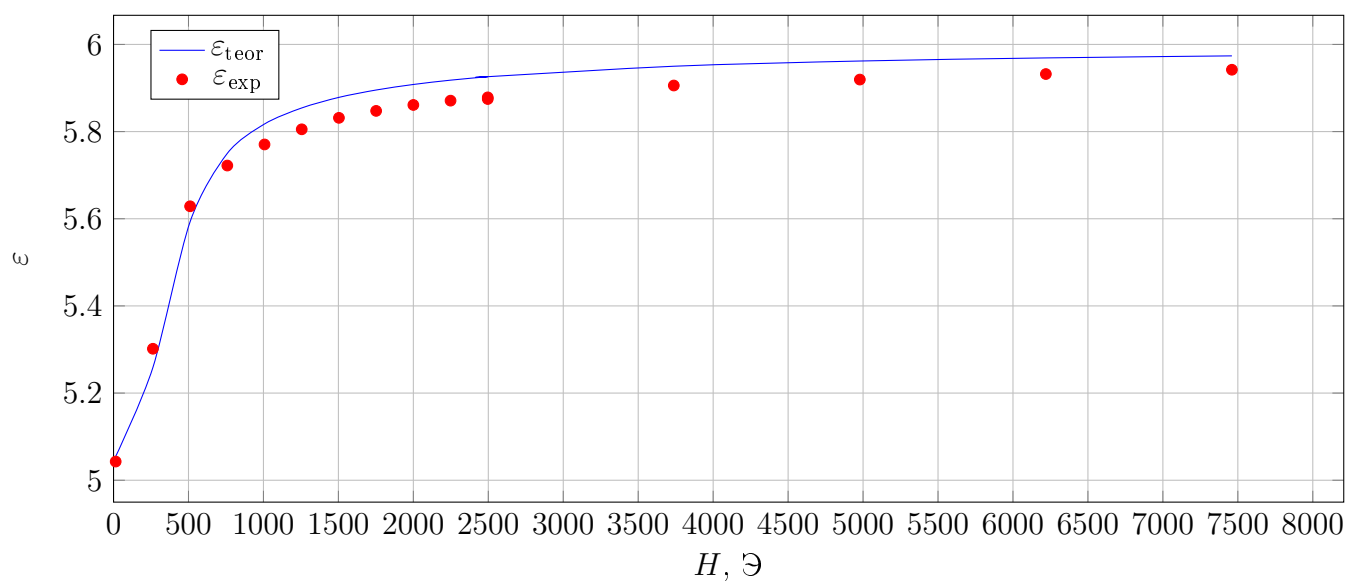


Рис. 7: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для Dy 17-17

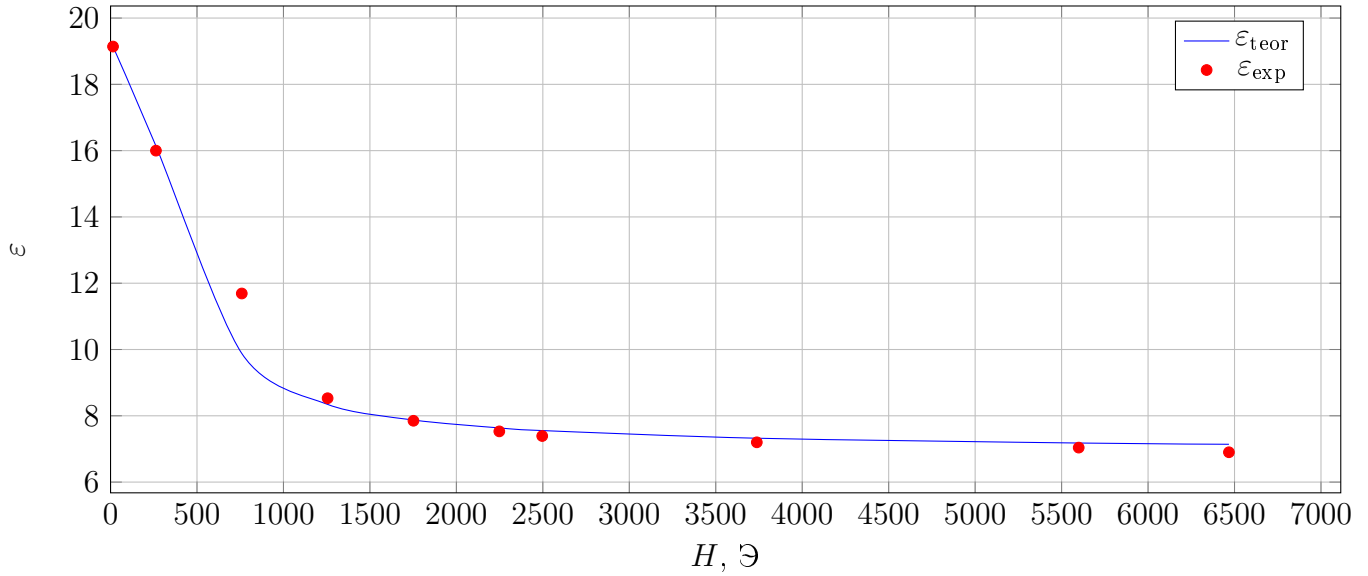


Рис. 8: Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля для 5CB

Были обработаны образцы лантанидомезогенов Gd 17-17, Dy 17-17, а так же образец 5CB, классический жидкий кристалл, для которого ранее уже были посчитаны модули Франка.

Для Gd 17-17 (рисунок 5,6) $\theta_0 = 0.15$, критическое поле существенно больше 250 эрстедов – характерного шага экспериментального измерения. Наблюдается эффект, похожий на классический переход Фредерикса в нематике.

Для Gd 17-17 получены следующие значения:

$$K_1 = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ Дин}$$

$$K_3 = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ Дин}$$

$$D = 0.28 \text{ на 26 точках измерения}$$

Для Dy 17-17 (рисунок 7) $\theta_0 = 0.8$, критическое поле меньше характерного шага экспериментального измерения. В такой ситуации затруднителен экспериментальный поиск даже значения K – одноконстантного приближения тензора модулей Франка. Замечено существенное отличие K_1 и K_3 .

Для Dy 17-17 получены следующие значения:

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Дин}$$

$$K_3 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Дин}$$

$$D = 0.17 \text{ на 16 точках измерения}$$

Для 5CB (рисунок 8) получены следующие значения:

$$K_1 = 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ Дин}$$

$$K_3 = 8 \cdot 10^{-7} \text{ Дин,}$$

Экспериментальные значения для 5CB при сходных условиях:

$$K_1 = 6.2 \cdot 10^{-7} \text{ Дин}$$

$$K_3 = 8.2 \cdot 10^{-7} \text{ Дин}$$

Отклонение рассчитанных величин от экспериментальных значений вызвано малым количеством точек измерения, из-за чего установить значения K_1, K_3 точнее не представляется возможным.

6 Заключение

Результатом моей работы является нахождение способа вычисления критического поля и модулей Франка из графика зависимости диэлектрической проницаемости ячейки жидкого кристалла от приложенного к нему магнитного поля в модели жёсткого ненулевого сцепления, в том числе в случаях, когда критическое поле не определено экспериментально в явном виде. Результаты согласуются с существующей теорией и позволяют развить ее на более сложные случаи.

Отдельно отметим существенное отличие модулей Франка для лантанидомезогенов от классических жидких кристаллов (вплоть до 435 раз для Gd 17-17 по сравнению с 5CB), а также отличие между самими лантанидомезогенами более чем на порядок.

Принципиально разная структура поведения зависимости диэлектрической проницаемости от поля у лантанидомезогенов и 5CB связана с различными знаками ε_α .

Изучить K_2 на подобной геометрии не представляется возможным. Для исследования этой величины необходимо изменить геометрию ячейки, или же рассматривать холестерические кристаллы, для которых характерно закручивание. Теоретически же подобная задача приведёт к замене сплайнов на их трехмерные аналоги. Рассмотрение веществ с $\chi_\alpha < 0$ же практически не требует изменений теории, только лишь замены начального приближения при поиске распределения директора.

Список литературы

- [1] P.G. de Gennes, J. Prost *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, Clarendon Press, 1993
- [2] В. И. Джабаров, А. А. Князев, В. Ф. Николаев, Ю. Г. Галяметдинов, *Журнал физической химии*, 2011 №8, **УДК**, 544.25.033173. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов
- [3] Л. А. Добрун, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев, *Кристаллография*, 2017 №4, **УДК**, 544.258. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе гадолиния
- [4] Л. А. Добрун, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2014 №3-4, **УДК**, 544.258. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия
- [5] Iain W. Stewart *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals*, London, Taylor & Francis, 2004
- [6] Л. Д. Ландау, Е.М. Лифшиц *Статистическая физика. Часть 1*, Москва, Наука, 1988
- [7] Е. В. Аксенова, А. А. Каретников, Н. А. Каретников, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, А. С. Сахацкий, А. В. Сванидзе (2016), *ЖЭТФ*, **136**, 1087–1095.
- [8] Дэвид Ф. Роджерс *Математические основы машинной графики*, Мир, 2001
- [9] Jorge Nocedal, Stephen Wright *Numerical Optimization*, Springer New York, 2006
- [10] David J. Wales *Energy Landscapes*, Cambridge University Press, 2003
- [11] С. А. Пикин, Л. М. Блинов *Жидкие кристаллы*, Москва, Наука, 1982